

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—194393

⑬ Int. Cl.⁹
H 05 B 33/14
// C 09 K 11/06

識別記号

庁内整理番号
7254—3K
7215—4H

⑭ 公開 昭和59年(1984)11月5日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 12 頁)

⑮ 改良された電力転換効率をもつ有機エレクト
ロルミネッセント装置

⑯ 特 願 昭59—58088

⑰ 出 願 昭59(1984)3月26日

優先権主張 ⑱ 1983年3月25日 ⑲ 米国(US)
⑳ 478938

㉑ 発 明 者 スチーブン・アーランド・バン
スリック
アメリカ合衆国ニューヨーク州
14613 ロチェスター市ピアボ

ント・ストリート324

㉒ 発 明 者 チヤン・ウオン・タン
アメリカ合衆国ニューヨーク州
14626 ロチェスター市バーモン
ト・ドライブ197

㉓ 出 願 人 イーストマン・コダック・カン
パニー
アメリカ合衆国ニューヨーク州
14650 ロチェスター市ステート
ストリート343

㉔ 代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外4名

明 細 書

1. [発明の名称]

改良された電力転換効率をもつ有機エレクト
ロルミネッセント装置

2. [特許請求の範囲]

順次帯域、正孔インжекシヨン帯域、有機
発光帯域(これらの帯域を合わせた厚さは1 μ m
を超えない)、および陰極からなり、
これらの電極のうち少なくとも一方は400nm
以上の波長をもつ輻射線の少なくとも80%を
透過させることができ、かつ
少なくとも 9×10^{-5} W/W の電力転換効率を
もつエレクトロルミネッセント装置。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は、有機化合物を発光手段とする、電
気信号にตอบสนองして発光するエレクトロルミネ
ッセント装置に関する。

有機エレクトロルミネッセント装置がそれら
の対抗品と十分に対抗しうるものとなるために
は、対抗しうるコストにおいてそれらの電力転

換効率が増大することが望ましい。電力転換効
率は入力に対する出力の比(通常はW/W)と
定義され、装置の駆動電圧の函数である。経済
的な駆動回路部品を用いる駆動電圧、すなわち
25ボルトを超えない電圧に關しては、電力転
換効率は無機装置の場合 1×10^{-5} W/W 以下に
限定されている。 10^{-5} W/W 以上の電力転換効
率をもつ、厚いフィルム(>5 μ m)または単
結晶を用いる有機エレクトロルミネッセント装
置が開発されてはいる。しかしそれらの厚さが
比較的大きいため、この種の装置を駆動させる
のに要する電圧はかなり高い、すなわち100
ボルトまたはそれ以上である。

駆動電圧を25ボルト以下に低下させるため
には薄膜型エレクトロルミネッセント装置が望
ましい。これはここでは有効な帯域または層の
厚さ、すなわち電極間にある物質の厚さが1 μ m
を超えない装置を意味する。ピンホールの問題
を考えると薄膜の形態を達成することは特に困
難であった。ピンホールは電極をショートさせ

るので受入れられない。たとえばドレスナー、RCAレビュー、Vol. 30、322頁(1969年6月)、特に326頁を参照されたい。ピンホールの形成を防止するために、被覆用配合物中に結合剤を使用することが好都合とされている。この種の結合剤の例には付加重合体たとえばポリスチレン、および重合合体たとえばポリエステルが含まれる。電池のシートは避けられるが、結合剤を使用することは不満足な場合がある。このためには溶剤被覆加工法を用いる必要があり、ある種の溶剤は下層の溶剤としても作用する可能性があり、これにより層間の明瞭な境界設定が妨げられる。結合剤を必要とする1層を溶剤被覆したのち結合剤を必要としない層(1層または多層)を蒸着させる方法は考えられるが、逆の順序すなわち発光層を溶剤被覆する場合、溶剤が下層に影響を与えた場合の実用性は証明されていない。

米国特許第4,356,429号明細書に記載された電池は、正孔インジェクション帯域

(hole injecting zone)としてポルフィリン系化合物からなる層をもつ本発明のものと同一種の装置の一例である。

上記特許のセルは先行技術のセルよりも著しい改良を示したが、置かれている電力転換効率、すなわち25ボルトを超えない駆動電圧を用いた場合に少なくとも 9×10^{-3} W/Wの水準を達成していない。正孔インジェクション層内のポルフィリン系化合物は有色であるため、セルにより放出される光を若干吸収するという望ましくない傾向を示す。またポルフィリン系化合物は有効に発光するために必要な正孔および電子の有効な電光的再結合を妨げられると思われる。

本発明の目的は、少なくとも1桁改良された、すなわち少なくとも 9×10^{-3} W/Wに及ぶ電力転換効率をもつエレクトロルミネッセント(以下"EL")装置を提供することである。

本発明によれば、順次陽極、正孔インジェクション帯域、有機発光帯域(これらの帯域を含

わせた厚さは1 μ mを超えない)、および陰極からなり、

これらの電極のうち少なくとも一方は400 nm以上の波長をもつ輻射線の少なくとも80%を透過させることができ、かつ

少なくとも 9×10^{-3} W/Wの電力転換効率をもつエレクトロルミネッセント装置が提供される。

好ましくはこの装置の発光帯域は、i) 25ボルト以下およびii) この装置の最大電力転換効率を与える電圧以下で駆動される試験装置に用いた場合、少なくとも 5×10^{-3} 光子/電子のエレクトロルミネッセント量子効率を与える電子伝達化合物からなる。上記試験装置は1) 本質的に1,1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサンからなる正孔インジェクション帯域(この正孔インジェクション帯域と上記の発光帯域を合わせた厚さは1 μ mを超えない)、2) 400 nm以上の波長をもつ輻射線の少なくとも80%を透過させる陽極、および

び3) インジウム製陰極から構成される。

本発明の装置は必要とされる改良された電力転換効率を示す。

本発明の装置において発光帯域または正孔インジェクション帯域はそれぞれ電子伝達化合物からまたは正孔伝達化合物から作成され、これは本発明の実施態様の多くにおいてそれぞれの帯域に結合剤を用いずに行われる。

本発明のさらに他の有利な特色は、正孔インジェクション層用として、発せられた輻射線に対し実質的に透過性である化合物が見出されたことである。

本発明の他の有利な特色は添付の図面を考慮に入れて後記の好ましい実施態様を参照することにより明らかになるであろう。第1図は電源に接続した本発明装置の一部の概略的断面図であり、

第2図は本発明に従って製造された装置に關する電力転換効率対エレクトロルミネッセント量子効率を示す対数-対数グラフである。

正孔インジェクション物質および発光物質は各層域内に存在する(この層域が層であっても他のものであっても)。好ましいエレクトロルミネッセント装置においてこれらの物質は順次重なった被膜ないしは層中に存在する。

正孔インジェクション層は正孔伝達化合物からなり、一方発光層は電子伝達化合物からなる。

本発明者らは、従記のように駆動および構成されるセルに用いた場合に 5×10^{-4} 光子/電子を超える E.L. 量子効率を与える特定の電子伝達化合物があることを見出した。電力伝換効率と E.L. 量子効率の間には直接的な相関があるので、これらの化合物を用いると前記の駆動電圧に關して電力伝換効率は少なくとも 9×10^{-5} W/W となることが保証される。これらの化合物は容易に薄膜の形態で沈着するので、有効層域を合わせた厚さが $1 \mu\text{m}$ を越えない薄膜型装置が容易に得られる。

本発明の装置に用いられる電子伝達化合物は、酸化還元反応において還元されうる化合物であ

る。本発明において特に有用なものは、前記の試験に關して少なくとも 5×10^{-4} E.L. 量子効率を与える電子伝達化合物である。周知のように E.L. 量子効率は単純に外部回路で測定される電子/秒に対する、セルから放出される光子/秒の比に等しい。この効率を電力伝換効率(W/W)の単位で定義される)と進言してはならない。

電子伝達化合物が少なくとも 5×10^{-4} 光子/電子(すなわち 0.05%) の E.L. 量子効率を与えるか否かを判定するためには下記の試験を行う。

E.L. セルは下記の順序で構成される：

400 nm 以上の波長をもつ輻射線の少なくとも 80% を透過させる陽極(たとえばネザトロン(Neatron, 商標)ガラス)；本質的に 1,1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサンからなる正孔インジェクション層；問題の電子伝達化合物の層；およびインジウム製陰極。ここで正孔インジェクション層と発光層は合わせて厚さ 1μ を越えない。電

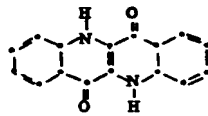
動電圧をかけ、最大電子伝換効率または 2.5 ボルトのいずれかに達するまで(いずれが先に起こるとしても)高める。この電圧において最大 E.L. 量子効率を測定する。

表 1 に、上記のように構成され、かつ上記の電圧で駆動される装置において試験した場合の若干の有用な電子伝達化合物に關する E.L. 量子効率を示す。これらの例のそれぞれにつき、最大 E.L. 量子効率の電圧は 2.5 ボルトの制限以下であった。

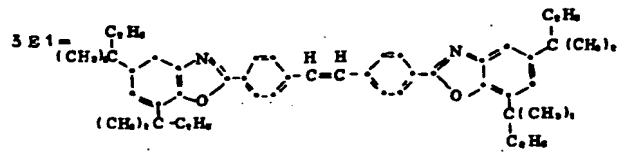
層	最大* E.L. 量子効率 2×10^{-4}	測定点における 駆動電圧
ネザトロン陽極/エビンドリジオン (1500Å)/インジウム(In)陰極 (比較例)		1.8 V
ネザトロン陽極/HI-1(75nm)/E1 (75nm)/In 陰極	1×10^{-4}	2.0 V
ネザトロン陽極/HI-1(75nm)/E2 (75nm)/In 陰極	8×10^{-5}	2.0 V
ネザトロン陽極/HI-1(75nm)/E3 (75nm)/In 陰極	3×10^{-5}	1.5 V
ネザトロン陽極/HI-1(75nm)/E4 (75nm)/In 陰極	3×10^{-5}	1.25 V
ネザトロン陽極/HI-1(75nm)/E5 (75nm)/In 陰極	1.5×10^{-5}	2.4 V
ネザトロン陽極/HI-1(75nm)/E6 (75nm)/In 陰極	5×10^{-5}	1.5 V
ネザトロン陽極/HI-1(75nm)/E7 (75nm)/In 陰極	8×10^{-5}	1.4 V

E5 を除いて有効量子 1 個に四捨五入した。

1 エビドリジン＝

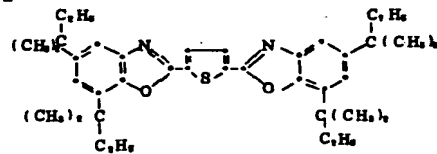


2 HI-1＝1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン



[4,4'-ビス[5,7-ジ-t-ペンチル-2-ベンゾキサゾリル]ステルベン]

4 E2＝



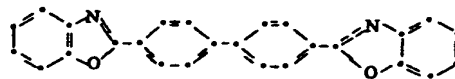
[2,5-ビス[5,7-ジ-t-ペンチル-2-ベンゾキサゾリル]チオフェン]

5 E3＝



[2,2'-(1,4-フェレンジビニレン)ビスベンゾチアゾール]

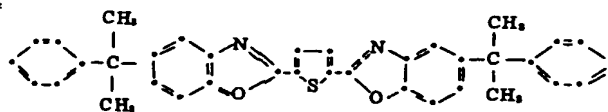
6 E4＝



[2,2'-(4,4'-ビフェニレン)ビスベンゾチアゾール]

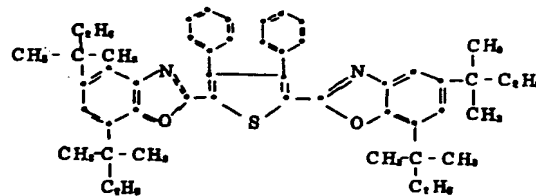
7 E5＝ビス(8-ヒドロキシキノリン)マグネシウム

8 E6＝



[2,5-ビス[5-(α, α-ジメチルベンジル)-2-ベンゾキサゾリル]チオフェン]

9 E7＝



[2,5-ビス[5,7-ジ-t-ペンチル-2-ベンゾキサゾリル]-3,4-ジフェニルチオフェン]

ここで用いられる正孔インжекシオン層の正孔伝達化合物は、電場を与えられた2個の電極間に配設されて陽極から正孔がインжекトされた場合、正孔を適切に陰極へ伝達することが出来る化合物である。好ましい正孔伝達化合物は、 $10^4 \sim 10^6$ ボルト/cmの電場を与えられた電極間に層が配設された場合少なくとも 10^4 cm/ボルト-秒の正孔移動係数をもつ。最も好ましい正孔伝達化合物は容易にかつ可逆的に酸化されうる芳香族アミンであることが見出された。

より好ましくは、正孔インжекシオン層は本質的に無色である。これは陽極に隣接した位置にあり、陽極は透明な電極であることが好ましい。従って正孔伝達化合物も400nm以上の波長において少なくとも90%透過性であることが好ましい。

前記の光透過性をもつ有用な正孔伝達化合物の好ましい例には、室温で固体であり、かつ少なくとも1個の置換基が置換基でトリ置換さ

れた(そのうち少なくとも1個はアリール基または置換アリール基である)アミンが含まれる。アリール基上の有用な置換基の例には、1~5個の炭素原子をもつアルキル基、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基およびアミル基；ハロゲン原子、たとえば塩素原子およびフッ素原子；ならびに1~5個の炭素原子を有するアルコキシ基、たとえばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブチル基およびアミル基である。

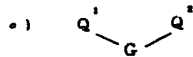
本発明に用いられる正孔伝達化合物のあるもの、および電子伝達化合物のあるものは、薄膜形成性化合物であるという付加的な性質をもつことが注目される。ここで用いられるようにある化合物がこの物質を電極などの支持体上に0.5μm以下の厚さで施した場合に“薄膜形成性”である場合、これは実質的にピンホールを含まない層を形成する。しかしある化合物が薄膜形成性であるということは必ずしも0.5μmよりも多量に存在しないということ意味する

わけではない。有効帯域の一方の層がこの種の薄膜形成性化合物である場合、両層において結合剤を除くことができるという点でこの薄膜形成性は有用である。従って本発明の一実施態様においては、発光層および正孔インжекシオン帯域の双方が結合剤を含有しない。

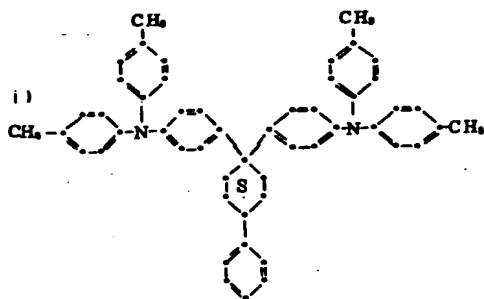
あるいは他の場合には正孔と電子の発光的再結合を妨げない結合剤も本発明に有用である。

前記のように薄膜を形成しうる化合物の有用な例を以下に示す。特に有用な例には置換環もしくは炭素環、および5個以上の炭素原子を有する脂肪族鎖少なくとも2個を含有するか、あるいは少なくとも2個の基すなわちそれぞれ1重結合の端りに回転しうる基および/または少なくとも4個の芳香族もしくは飽和炭素環を含む基を含有する化合物が含まれる。

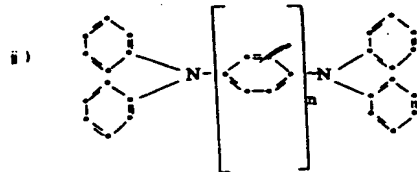
たとえば薄膜形成性である正孔伝達化合物には次式の構造をもつものが含まれる。



上記式中Q¹およびQ²は別個に炭素原子および少なくとも3個の炭素環(それらのうち少なくとも1個は芳香族のもの、たとえばフェニル基である)を含有する基である。炭素環は飽和された環、たとえばシクロヘキシル基およびシクロヘブチル基であつてもよく；Gは連結基、たとえばシクロアルキレン基、たとえばシクロヘキシレン基；アリレン基たとえばフェニレン基；アルキレン基たとえばメチレン基、エチレン基およびプロピレン基；あるいはC-C結合である。構造①の範囲内の個々の例には、特に下記のものが含まれる。次式の構造をもつ1,1'-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-4,4'-フェニル-シクロヘキサン；



i) 1,1'-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン；および次式の構造をもつ化合物



(上記式中nは2~4の整数である)。たとえば4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)クワドリフ

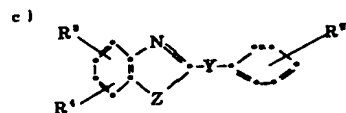
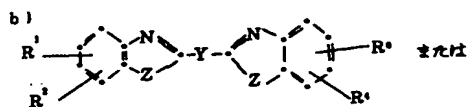
これらの式中 R^1, R^2, R^3 および R^4 は別個に水素原子；1~10個の炭素原子を有する飽和脂肪族残基、たとえばプロピル基、i-ブチル基およびヘプチル基；6~10個の炭素原子を有するアリール基、たとえばフェニル基およびナフチル基；あるいはハロゲン原子、たとえば塩素原子およびフッ素原子であるか；あるいは R^1 と R^2 、または R^3 と R^4 が一緒になって、1~10個の炭素原子を有する飽和脂肪族残基（たとえばメチル基、エチル基およびプロピル基）少なくとも1個を含んでいてもよい縮合芳香族環を完成するために必要な原子を構成し、

R^5 は1~20個の炭素原子を有する飽和脂肪族残基、たとえばメチル基、エチル基およびn-アコシル基；6~10個の炭素原子を有するアリール基、たとえばフェニル基およびナフチル基；カルボキシ基；水素原子；シアノ基；あるいはハロゲン原子、たとえば塩素原子およびフッ素原子であり；ただし式c)において R^1, R^2 および R^3 のうち少なくとも2個は3~

ニル。

さらに他の有用な正孔伝達化合物には米国特許第4,175,960号明細書13欄13行から14欄42行に列挙されたもの、たとえばビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタンおよびN,N,N-トリ(p-トリル)アミンが含まれる。

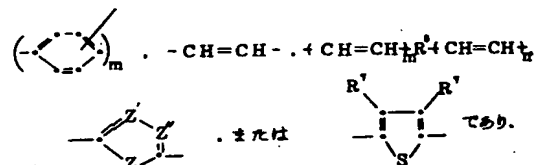
薄膜形成性の電子伝達化合物に關しては、好ましい例には蛍光増白剤が含まれる。最も好ましいものは次式の構造をもつ蛍光増白剤である。



10個の炭素原子を有する飽和脂肪族残基、たとえばプロピル基、ブチル基またはヘプチル基であり、

Zは-O-、-NH-または-S-であり；

Yは $-R^5-CH=CH-\frac{1}{n}R^6-$ 、



mは0~4の整数であり；

nは0, 1, 2または3であり；

R^6 は6~10個の炭素原子を有するアリール基、たとえばフェニレン基およびナフチレン基であり；

R^7 は水素原子または6~10個の炭素原子を有するアリール基であり；そして

Z'およびZ''は別個にNまたはCHである。

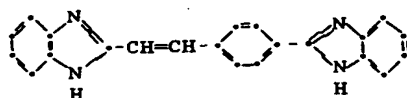
上記の脂肪族残基は置換されていてもよい。置

換された脂肪族基の場合の置換基には、1～5個の炭素原子を有するアルキル基、たとえばメチル基、エチル基およびプロピル基；6～10個の炭素原子を有するアリール基、たとえばフェニル基およびナフチル基；ハロゲン原子、たとえば塩素原子およびフッ素原子；ニトロ基；ならびに1～5個の炭素原子を有するアルコキシ基、たとえばメトキシ基、エトキシ基およびプロポキシ基が含まれる。

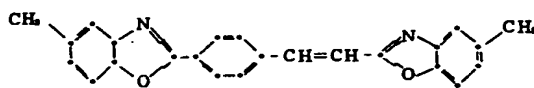
特に好ましい蛍光増白剤の例には下記のものが含まれる。2,5-ビス(5,7-ジ-*o*-ベンチル-2-ベンゾキサゾリル)-1,3,4-チアジアゾール；4,4'-ビス(5,7-*o*-ベンチル-2-ベンゾキサゾリル)スチルベン；2,5-ビス(5,7-ジ-*o*-ベンチル-2-ベンゾキサゾリル)チオフェン；2,2'-(*p*-フェニレンジビニレン)-ビスベンゾチアゾール；4,4'-ビス(2-ベンゾキサゾリル)ビフェニル；2,5-ビス[5-(*o*,*o*-ジメチルベンジル)-2-ベンゾキサゾリル]チオフェン；4,4'-

ビス[5,7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾキサゾリル]スチルベン；および2,5-ビス[5,7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾキサゾリル]-3,4-ジフェニルチオフェン。

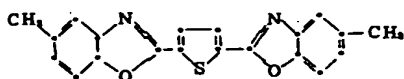
さらに他の有用な蛍光増白剤はケミストリー・オブ・シンセティック・ダイズ、1971、628～637頁および640頁に列挙されている。すでに薄膜形成性ではないものは、一端または両端の環に脂肪族の基を結合させることによって薄膜形成性にすることができる。この種のさらに有用な蛍光増白剤には、たとえば下記のものが含まれる。



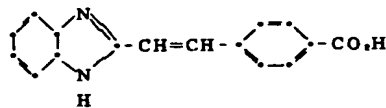
[2-(2-(4-(2-ベンゾイミダゾリル)フェニル)ビニル)ベンゾイミダゾール]



[5-メチル-2-(2-(4-(5-メチル-2-ベンゾキサゾリル)フェニル)ビニル)ベンゾキサゾール]

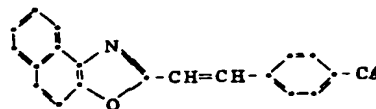


[2,5-ビス(5-メチル-2-ベンゾキサゾリル)チオフェン]



[2-(2-(4-カルボキシフェニル)ビニル)ベンゾイミダゾール]

および



[2-(2-(4-クロルフェニル)ビニル)ナフト[1,2-d]オキサゾール]

さらに他の有用な薄膜形成性の電子伝達化合物には8-ヒドロキシキノリンの金属錯体が含まれ、その際金属は好ましくはZn、Al、MgまたはLiである。

有効層の一方が薄膜形成性である場合、容易に認められるようにピンホールのため装置がショットすることはないので、他方は薄膜形成性である必要はない。たとえば有用な装置は、前記の薄膜形成性化合物からなる正孔インジェクション層、および薄膜形成性でない化合物、たとえば1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエンからなる発光層を含む。

前記の表1から明らかなように、有用な陽極電極には商標「ネガトロン」のもとにPPGI

ンダストリーズ社から得られる被覆ガラス陽極が含まれ、有用な陽極電極にはインジウムが含まれる。一般のいかなる陽極および陰極もそれが適切な仕事係数をもつならば使用できる。たとえば陽極は高い仕事係数をもつべきである。他の有用な陽極の例にはいずれかの半透明な高い仕事係数をもつ導電性材料、たとえば酸化スズインジウム、酸化スズ、ニッケルまたは金で被覆したガラスが含まれる。好ましくは、この種の陽極は $10 \sim 1000 \text{ ohm/square}$ のシート抵抗、および 400 nm 以上の波長に対し80%の光透過率をもつ。このように高い光透過率を少なくとも90%という正孔伝達化合物の透過率と合わせた場合に、本発明に従って作成された装置の特色である卓越した電力転換効率が保証される。

他の有用な陰極の例には低い仕事係数をもつ他の金属、たとえば銀、スズ、鉛、マグネシウム、マンガンおよびアルミニウムが含まれる。金属が装置により発生するルミネッセンスに対

して高い透過率をもつか否かは関係ない。

第1図は本発明に従って製造されたエレクトロルミネッセント装置を示す。これは酸化スズインジウムの半透明被膜16で被覆されたガラス製支持体14からなる陽極12を含む。この上に正孔インジェクション層18が配設される。発光層20は層18上に配設される。層18および20の一方または双方が薄膜形成性化合物である。陰極22は層20上に配設され、リードワイヤ24が装置を電源26に接続する。電源26を入れると陽極12で発生した正孔は層18と20の界面へ伝達され、ここで陰極22から伝達された電子と結合し、可視光線h ν を発する。

電源26が装置10の最大出力点の電圧たとえば $15 \sim 25$ ボルトで操作される場合、最大電力転換効率は少なくとも $9 \times 10^{-4} \text{ W/W}$ である。ある場合にはこの効率が 2×10^{-3} に及ぶことが認められた。本発明の装置は改良された電力転換効率の結果 1700 cd/m^2 (500フィー

トランペルト)に及ぶ最大輝度を生じることが認められた。

本発明のEEL装置は常法により作成される。すなわち正孔インジェクション層、発光層および陰極をそれぞれ溶液被覆法または蒸着により施す。正孔インジェクション層が最初に形成されることが好ましい。発光層に有用な溶剤が正孔インジェクション層に対しても良好な溶剤である場合、発光層を形成するためには蒸着が好ましい。ここで用いられる"蒸着"には蒸気相からの沈着のあらゆる形態が含まれ、真空中で行われるものも含まれる。

下記の実施例により本発明をさらに説明する。これらの実施例において最大輝度は不可逆的破壊を生じる電圧のすぐ下の電圧で測定される。若干の実施例において駆動電圧について25Vという好ましい限度を越える解像に関する電圧が示されているのはこのためである。

実施例1

第1図のものと類似したエレクトロルミネ

ッセント装置(以下"セル")を以下により製造した。

1) 陽極を作成するため、ネザトロンガラスをまず $0.05 \mu\text{m}$ アルミナの研摩材で数分間研摩した。次いでイソプロピルアルコールおよび蒸留水の1:1の混合物中で超音波洗浄した。次いでこれをイソプロピルアルコールですすぎ、窒素で送風乾燥させた。最後に、使用前にこれをトルエン中で超音波洗浄し、窒素で送風乾燥させた。

2) 1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキササン(HI-1)をネザトロンガラス上に一般的な真空蒸着法により沈着させた。すなわち上記物質を電氣的に加熱されたタングステンボートから 320°C の電流で 5×10^{-4} トルの系内圧力において蒸着させた。ネザトロンガラスに沈着した生成HI-1フィルムは厚さは 75 nm であった。

3) 次いで4,4'-ビス(5,7-ジ-t-ペンチル-2-ベンゾキサゾリル)スチルベン(E1)

を2)に記載したと同じ手法を用いて、ただし供給源温度350℃を採用してHI-1層の上部に沈着させた。E1層の厚さも75nmであった。

4) 次いでインジウムをE1フィルムの上層にシャドーマスクを介して沈着させた。In電極の面積は0.1cm²であり、これもエレクトロルミネッセントセルの有効面積を規定した。

出来上がったセルはネガトロンガラス電極をプラスとしてバイアスをかけた場合、青緑色の光を放出した。放出された光は520nmに最大放出を有していた。運転された最大輝度は与えられた電圧が22Vである場合、電流密度140mA/cm²において340cd/m²であった。20Vで駆動した場合、最大電力転換効率は 1.4×10^{-3} W/Wであり、最大エレクトロルミネッセント量子効率は 1.2×10^{-1} 光子/電子であった。

実施例2

薄膜形成性でない正孔インジェクション層の

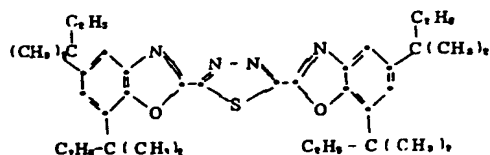
20ボルトで駆動した場合、最大電力転換効率は 8.1×10^{-4} W/Wであり、最大EL量子効率は 6.9×10^{-3} 光子/電子であった。

これらの結果は、発光層が薄膜形成性化合物からなるためピンホールを含まないならば正孔インジェクション層は薄膜形成性でなくてもよく、また結合剤を含有しなくてもよいことを証明している。

実施例3

発光層用の他の物質

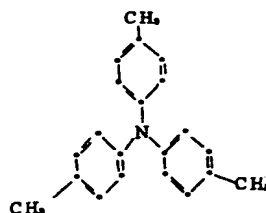
実施例1と同様にしてエレクトロルミネッセントセルを製造した。ただし下記の発光増白剤を発光層として用いた。



(2,5-ビス(5,7-ジ-*t*-ペンチル-2-ベンゾキサゾール)-1,3,4-チアジアゾール)

使用

実施例1に記載したようにエレクトロルミネッセントセルを製造した。ただしN,N,N'-トリ(p-トリル)アミンを正孔インジェクション層としてHI-1の代わりで使用した。このアミンは次式の構造をもつ。



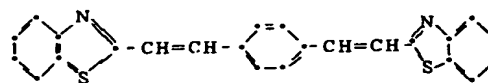
セルは実施例1に記載したのと同じ方法で製造された。ただしアミン蒸発のための供給源温度は120℃であった。厚さは75nmであった。このセルに30Vをかけた場合、電流密度40mA/cm²および最大輝度102cd/m²が得られた。放出された光はこの場合も青緑色であり、520nmに最大放出を有していた。

実施例1と同様にしてセルを製造した。ただし発光増白剤の蒸発のための供給源温度は260℃であった。放出された光は橙色であり、590nmに最大放出を有していた。得られた最大輝度は30Vおよび40mA/cm²において340cd/m²であった。20Vで駆動された場合、最大電力転換効率は 1.5×10^{-3} W/Wであり、最大EL量子効率は 1.4×10^{-3} 光子/電子であった。

実施例4

発光層用の他の物質

実施例1と同様にしてエレクトロルミネッセントセルを製造した。ただし2,2'-(p-フェニレンジビニレン)ビスベンゾチアゾール(E3)を発光層として用い、300℃で蒸発させた。



E3

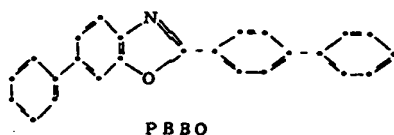
このセル(ネガトロン/HI-1/E3/In)

は緑色の光を放出し、これは560nmに最大放出を有していた。得られた最大輝度は17.5Vおよび200mA/cm²において340cd/m²であった。15Vで駆動した場合、最大電力伝換効率は 4×10^{-4} W/Wであり、最大エレクトロルミネッセント電子効率は 3×10^3 光子/電子であった。

実施例5

発光層用の他の物質

前記実施例1と同様にエレクトロルミネッセントセルを製造した。ただし2-(4-ビフェニル)-6-フェニルベンゾキサゾール(PBBO)を発光層としてE1の代わりに用い、200℃で蒸発させた。



実施例	色	最大放出輝度	最大輝度	最大電力伝換効率	最大E1電子効率	駆動電力	
						15V	14V
6	緑	530nm	680cd/m ² (19Vおよび 150mA/cm ² において)	7×10^{-4} W/W	5×10^3 光子/電子		
7	緑	"	1700cd/m ² (20Vおよび 300mA/cm ² において)	1.4×10^{-3} W/W	8.4×10^3 光子/電子		

このセル(ネズトロン/HI-1/PBBO/In)は白青色の光を放出した。得られた最大輝度は25Vおよび50mA/cm²において34cd/m²であった。20Vで駆動した場合、最大電力伝換効率は 9.5×10^{-4} W/Wであり、最大エレクトロルミネッセント電子効率は 8×10^3 光子/電子であった。

実施例6および7

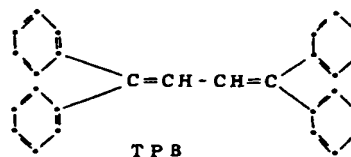
発光層用の他の物質

実施例1と同様にエレクトロルミネッセントセルを製造した。ただし発光層はE1の代わりに2,5-ビス[5-(*o,o*-ジメチルベンジル)-2-ベンゾキサゾリル]チオフェン(実施例6)および2,5-ビス[5,7-ジ-*o*-ベンチル-2-ベンゾキサゾリル]-3,4-ジフェニルチオフェンからなり、340℃の温度で蒸発させた。表Iに結果を示す。

実施例8

薄膜形成性でない電子伝達化合物

実施例1と同様にエレクトロルミネッセントセルを製造した。ただし、1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエン(TPB)を発光層として用いた。



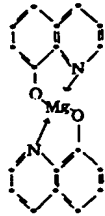
TPB昇華のための供給源温度は210℃であった。このセルは青色の光を放出し、これは450nmに最大放出を有していた。得られた輝度は20Vおよび200mA/cm²において102cd/m²であった。15Vで駆動した場合、最大電力伝換効率は 2×10^{-4} W/Wであり、最大エレクトロルミネッセント電子効率は 1.2×10^4 光子/電子であった。このセルは蒸発したTPB

層の不均質なかつ薄膜形成性でない性質にもかかわらず機能した。TPB層は顕微鏡下で見え小さなクラスタのモザイクの外観を有していた。

実施例9および10

電子伝達化合物として8-ヒドロキシキノリンの金属錯体を使用

実施例1と同様にしてエレクトロルミネッセントセルを製造した。ただしビス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(実施例9)、および次式



(実施例10)

実施例	最大放出光の波長 (nm)	最大輝度 (cd/m ²)	最大電力 伝換効率 (W/W)	最大EL 電子効率 (電子/光子)	駆動 電圧
9	515nm	340 (15Vおよび 50mA/cd において)	8.2×10^{-4}	5.8×10^3	15V
10	548nm	340 (24Vおよび 100mA/cd において)	1.4×10^{-4}	1.5×10^3	24V

の構造をもつビス(8-ヒドロキシキノリン)マグネシウムをそれぞれ発光層として用いた。操作条件は実施例1の記載と同様であった。ただし金属錯体の供給源温度はそれぞれ330℃(実施例9)および410℃(実施例10)であった。表3に結果を示す。

上記各実施例に示した効率を便宜のため第2図にプロットした。第2図の点線は傾向を示すにすぎず、いずれかの方法による最適なものを表わすものではない。そこに示されたデータは関係式

$$\log(\text{電力伝換効率}) = \log(\text{EL電子効率}) + \log K$$

(上記式中Kは切片(intercept)であり、駆動電圧によって一部制御される係数である)に従うとはほぼ直線状である。駆動電圧(第1図の電圧26)の値が上がるのに伴って、第2図の曲線は下方へ移動する。従ってより高い駆動電圧では、同一のEL電子効率でも、もはや希望する 9×10^{-4} W/Wの電力伝換効率を与えないようになるであろう。

4. [図面の簡単な説明]

第1図は装置に搭載した本発明装置の一部の概略的断面図であり、

第2図は本発明装置に関する電力伝換効率対エレクトロルミネッセント電子効率を示す対数-対数グラフである。

図中の各記号は下記のものを表わす。

- 10 : エレクトロルミネッセント装置 ;
 12 : 陰極 ; 14 : ガラス製支持体 ;
 16 : 半透明被膜 ;
 18 : 正孔インжекシ ョ ン 層 ; 20 : 発光層 ;
 22 : 陽極 ; 24 : リードワイヤ ;
 26 : 電源。

発 明 者 イーストマン・コダック・カンパニー

代 理 人 弁 理 士 湯 淺 義 三
 (外 4 名)

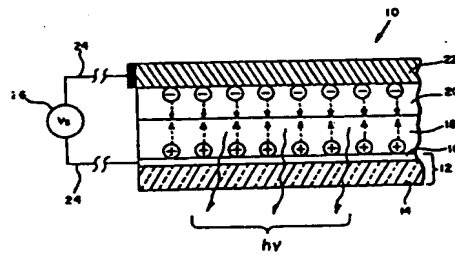


FIG. 1

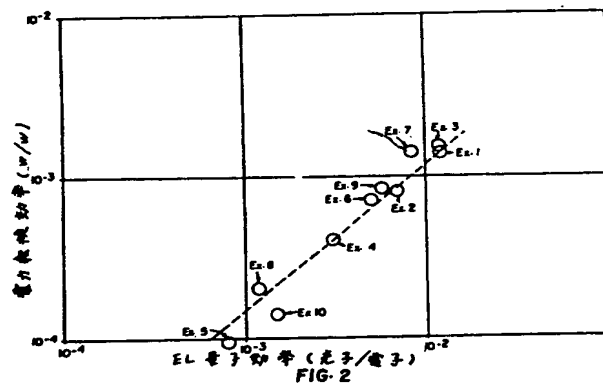


FIG. 2